

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256258

(P2000-256258A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード\* (参考)

C 0 7 C 57/07

C 0 7 C 57/07

4 D 0 7 6

B 0 1 D 3/00

B 0 1 D 3/00

A 4 H 0 0 6

C 0 7 C 51/44

C 0 7 C 51/44

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平11-62265

(22) 出願日

平成11年3月9日 (1999.3.9)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 中原 整

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 松本 行弘

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 上岡 正敏

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸および/またはそのエステルを精製方法

(57) 【要約】

【課題】 蒸留塔、多管式リボイラおよびこれらを接続するパイプを備えてなる蒸留装置を用いて (メタ) アクリル酸および/またはそのエステルを精製するに当り、リボイラ内での重合物の生成を効果的に防止して長期にわたって安定して (メタ) アクリル酸および/またはそのエステルを精製する方法を提供する。

【解決手段】 蒸留塔底部と多管式リボイラ入口とを接続するパイプおよび多管式リボイラ入口からその入口管板に至るまでの1または2以上の箇所から酸素または酸素含有ガスを供給する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 蒸留塔、多管式リボイラおよびこれらを接続するパイプを備えてなる蒸留装置を用いて（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルを精製するに当り、蒸留塔底部と管内側にプロセス流体を通過させる多管式リボイラ入口とを接続するパイプおよび多管式リボイラ入口からその入口管板に至るまでの 1 または 2 以上の箇所から酸素または酸素含有ガスを供給することの特徴とする（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルの精製方法。

【請求項 2】 酸素または酸素含有ガスの供給量（酸素含有ガスの場合は酸素として）は多管式リボイラにおいて発生する蒸気量（標準状態換算）の 0.01～5 容量%である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 多管式リボイラおよび多管式リボイラと蒸留塔とを接続するパイプの内表面の少なくとも一部について、その表面粗さを 12.5 S 以下の平滑度にする請求項 1 または 2 記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は（メタ）アクリル酸またはそのエステルの精製方法、詳しくは（メタ）アクリル酸またはそのエステルを蒸留塔、多管式リボイラおよびこれらを接続するパイプを備えてなる蒸留装置を用いて精製するに当り、リボイラ内での重合物の生成を防止して、（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルを長期にわたり安定して精製する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 蒸留塔、リボイラおよびこれらを接続するパイプを備えてなる蒸留装置を用いて、（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルを含む系（液体混合物）を蒸留し、この系に含まれる高沸点および低沸点成分などの不純物を分離して、（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルを精製することは工業的に一般に行われている。

【0003】そして、（メタ）アクリル酸およびそのエステルは重合し易いことから、これらの蒸留塔内での重合を防止するために蒸留塔の塔底から酸素をガス状で導入することが特公昭 52-34606 号、特公昭 57-61015 号各公報に開示されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記各公報に開示された方法によれば、蒸留塔内での重合物の発生を防止することはできるものの、多管式リボイラの管内および接続パイプ内に重合物が発生し、やがては閉塞が起こって蒸留の継続が不可能となる。

【0005】かくして、本発明は、蒸留塔、多管式リボイラおよびこれらを接続するパイプを備えてなる蒸留装置を用いて（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルを精製するに当り、リボイラ内での重合物の生成を

効果的に防止して長期にわたって安定して（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルを精製する方法を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らの研究によれば、蒸留塔底部と多管式リボイラ入口とを接続するパイプから多管式リボイラの入口管板に至るまでの任意の箇所に酸素または酸素含有ガスを供給し、あるいはさらに多管式リボイラおよび多管式リボイラと蒸留塔とを接続するパイプの内表面の少なくとも一部を 12.5 S 以下の平滑度にするトリボイラ管内および接続パイプ内の重合物の発生を効果的に防止できることがわかった。本発明は、このような知見に基づいて完成されたものである。

【0007】すなわち、本発明は、蒸留塔、多管式リボイラおよびこれらを接続するパイプを備えてなる蒸留装置を用いて（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルを精製するに当り、蒸留塔底部と管内側にプロセス流体を通過させる多管式リボイラ入口とを接続するパイプおよび多管式リボイラ入口からその入口管板に至るまでの 1 または 2 以上の箇所から酸素または酸素含有ガスを供給することの特徴とする（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルの精製方法である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 本発明で精製する（メタ）アクリル酸（アクリル酸およびメタアクリル酸）のエステルとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸 2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルなどのアルキルエステル；（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピルなどのヒドロキシアルキルエステル；（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルなどのジアルキルアミノアルキルエステル；および（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸エトキシエチルなどのアルコキシアルキルエステルを挙げることができる。

【0009】本発明で使用する多管式リボイラとしては、管内にプロセス流体を通過させる自然循環式または強制循環式の堅型多管リボイラおよび横型多管リボイラのいずれも用いることができる。

【0010】以下、本発明を図 1 に基づいて説明する。

【0011】図 1 は、本発明で用いる蒸留装置の一実施態様を示す系統図であり、1 は蒸留塔、2 は堅型多管式リボイラ、3 は蒸留塔 1 の底部とリボイラ 2 の入口とを接続するパイプを示す。

【0012】精製すべき（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルを含有する液体混合物を原料液入口 7 から蒸留塔 1 に導入して蒸留し、蒸留塔 1 の底部からの缶出液をパイプ 3 により循環ポンプ 4 を用いてリボイラ

2に導入し、ここで熱媒体で加熱した後蒸留塔1に戻す。本発明においては、パイプ3の末端（蒸留塔1側）からリボイラ2の入口管板5に至るまでの1または2以上の箇所から酸素または酸素含有ガスを供給する。これにより、リボイラ2の管内部での重合物の生成を効果的に防止することができる。酸素含有ガスとしては、通常、空気が用いられる。

【0013】なお、循環ポンプ4を使用する場合、酸素または酸素含有ガスは循環ポンプ4以降でリボイラ2の下管板5に至るまでの間に供給するのが好ましい。

【0014】酸素または酸素含有ガスの供給量（酸素含有ガスの場合は酸素として）は、リボイラ2において発生する蒸気量（標準状態換算）の0.01～5容量%、好ましくは0.02～3容量%である。0.01容量%より少ない場合、重合防止の効果が十分でなく、また5容量%より多い場合には、酸素または酸素含有ガスとともに同伴される有効成分量の増加、および蒸留を減圧状態で実施する場合には減圧にする装置の能力の面で問題となる。

【0015】本発明において、一般に用いられている重合禁止剤、例えばヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、フェノチアジン、ジフェニルアミン、ジアルキルジチオカルバミン酸銅塩、N-オキシル化合物などを使用してもよいことはいうまでもない。

【0016】本発明においては、上記のように酸素または酸素含有ガスを供給するとともに、リボイラ2および蒸留塔とリボイラとを接続するパイプの内表面の一部または全部、好ましくは全部について、その表面粗さを12.5S以下、好ましくは3.2S以下の平滑度にするにより、リボイラ2の管内部での重合物の生成を更に効果的に防止することができる。

【0017】なお、本発明にいう、表面粗さおよびSとは、JIS B 0601-1982-3, 4の規定によるものである。上記平滑度にするための研磨手段には特に制限はなく、機械研磨法、電解研磨法などを用いることができる。例えば、#200以上、好ましくは#300以上、より好ましくは#400以上のバフ研磨を行えばよい。

【0018】

【発明の効果】本発明の方法によれば、多管式リボイラの管内での重合物の生成を効果的に防止できるので、（メタ）アクリル酸および／またはそのエステル、蒸留精製を長期にわたり安定して行うことができる。

【0019】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

【0020】実施例1

強制循環型で管内側にプロセス流体を通過させる模型多管式リボイラ（管の内径30mm、管の長さ4000mm、管の数70本）を備えた塔径1.2mの蒸留塔（無

堰多孔板を20段装着）において、高沸不純物としてブトキシプロピオン酸ブチルなどを含む粗製アクリル酸ブチル（アクリル酸ブチル97.5%、ブトキシプロピオン酸ブチル1.8%、その他0.7%）を塔底に毎時4700kgで供給し、塔頂より留出するアクリル酸ブチルを還流比0.3で塔頂から供給した（操作圧70hpa）。塔頂より高沸不純物を含まない精製アクリル酸ブチルを毎時4500kg、塔底より高沸不純物の濃縮されたアクリル酸ブチルを毎時200kg抜き出した。この際、重合防止剤として、供給した粗製アクリル酸ブチルに対しヒドロキノンモノメチルエーテル150ppmを還流液から供給したのに加え、蒸留塔と多管式リボイラとを接続しているパイプの液の流れ方向に対し多管式リボイラの入口管板の手前から空気を連続的に供給した。供給した空気の量としては、リボイラにおいて発生する標準状態に換算した蒸気量に対し、酸素として0.2容量%とした。この状態を60日継続した後、蒸留塔およびリボイラの内部を点検したが重合物は全く認められなかった。

【0021】比較例1

実施例1において、空気の供給箇所をリボイラの出口管板より下流部に変更した以外は実施例1と同じ条件で60日間運転を継続した後、蒸留塔およびリボイラの内部を点検した。蒸留塔においては重合物の発生は全く認められなかったものの、リボイラにおいては管の全数70本のうち10本が重合物によって閉塞していた。

【0022】実施例2

自然循環型で管内側にプロセス流体を通過させる堅型多管式リボイラ（管の内径30mm、管の長さ4000mm、管の数310本）を備えた塔径1.8mの蒸留塔（無堰多孔板を40段装着）において、プロピレンの接触気相酸化により生成したアクリル酸を含有する反応ガスから水によってアクリル酸を吸収したアクリル酸水溶液（アクリル酸65%、酢酸2%、水31%、その他2%）を20段に毎時6300kgで供給し、共沸溶剤としてメチルイソブチルケトン（MIBK）を塔頂より毎時8500kgで供給しながら塔頂より水を分離し、塔底より粗製アクリル酸を毎時4300kgで回収した（操作圧150hpa）。この際、重合防止剤として、供給したアクリル酸水溶液に対しヒドロキノン200ppm、フェノチアジン100ppmを還流液から供給したのに加え、蒸留塔の塔底から多管式リボイラに液を供給するパイプおよびリボイラの入口管板の手前の2ヶ所から酸素を供給した。供給した酸素の量（2ヶ所からの合計）としては、リボイラにおいて発生する標準状態に換算した蒸気量に対し、酸素として1容量%とした。なお、蒸留塔とリボイラとを接続するパイプ、およびリボイラの管板、内面およびリボイラの管の内面はバフ研磨（#400）を実施して表面粗さを3.2S以下とした。この状態を90日継続した後、蒸留塔、リボイラおよび蒸留塔と多

管式リボイラとを接続する配管の内部を点検したが、重合物は全く認められなかった。

### 【0023】比較例2

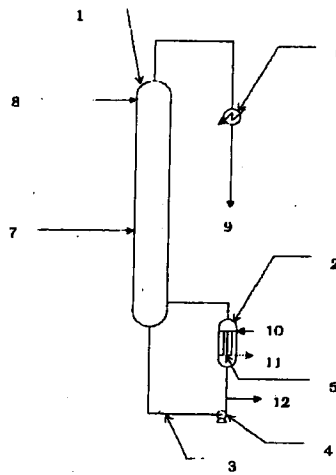
実施例2において、酸素の供給場所を蒸留塔の塔底に変更した以外は実施例2と同じ条件で90日間運転を継続した後、蒸留塔、リボイラおよび蒸留塔と多管式リボイラとを接続するパイプの内部を点検した。蒸留塔においては重合物の発生は全く認められなかったものの、リボイラにおいては管の全数310本のうち42本が重合物によって閉塞しており、また蒸留塔と多管式リボイラを

接続するパイプの内部にも重合物が付着していた。  
 【図面の簡単な説明】  
 【図1】 本発明で用いる蒸留装置の一実施態様を示す系統図である。

### \*【符号の説明】

- 1 蒸留塔
- 2 縦型多管式リボイラ
- 3 パイプ
- 4 循環ポンプ
- 5 多管式リボイラの入口管板
- 6 コンデンサ
- 7 原料液入口
- 8 還流液入口
- 9 留出液出口
- 10 熱媒体入口
- 11 熱媒体出口
- 12 塔底液出口

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D076 AA16 AA22 AA24 BB03 BB08  
 BB13 CA06 CB11 CD22 DA03  
 DA21 EA02Y EA04X EA04Y  
 EA05Y EA09Y EA11Y EA16Y  
 FA31 GA01 GA03  
 4H006 AA02 AD11 AD30 BC50 BD80  
 BE30 BS10